

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 1 月 15 日 (15.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/004896 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B01J 23/89, 23/63, B01D 53/94
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008436
- (22) 国際出願日: 2003 年 7 月 3 日 (03.07.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-200591 2002 年 7 月 9 日 (09.07.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイハツ工業株式会社 (DAIHATSU MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒563-8651 大阪府 池田市 ダイハツ町 1 番 1 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中 裕久 (TANAKA, Hirohisa) [JP/JP]; 〒520-2593 滋賀県 蒲生郡 竜王町 大字山之上 3000 番地 ダイハツ工業

株式会社 滋賀テクニカルセンター内 Shiga (JP). 丹功 (TAN, Isao) [JP/JP]; 〒520-2593 滋賀県 蒲生郡 竜王町 大字山之上 3000 番地 ダイハツ工業株式会社 滋賀テクニカルセンター内 Shiga (JP). 上西 真里 (UENISHI, Mari) [JP/JP]; 〒520-2593 滋賀県 蒲生郡 竜王町 大字山之上 3000 番地 ダイハツ工業株式会社 滋賀テクニカルセンター内 Shiga (JP). 梶田 伸彦 (KAJITA, Nobuhiko) [JP/JP]; 〒520-2593 滋賀県 蒲生郡 竜王町 大字山之上 3000 番地 ダイハツ工業株式会社 滋賀テクニカルセンター内 Shiga (JP). 谷口 昌司 (TANIGUCHI, Masashi) [JP/JP]; 〒520-2593 滋賀県 蒲生郡 竜王町 大字山之上 3000 番地 ダイハツ工業株式会社 滋賀テクニカルセンター内 Shiga (JP).

(74) 代理人: 岡本 寛之 (OKAMOTO, Hiroyuki); 〒541-0048 大阪府 大阪市 中央区 瓦町 4 丁目 8 番 5 号 瓦町NKビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

[続葉有]

(54) Title: CATALYST FOR EXHAUST GAS PURIFICATION

(54) 発明の名称: 排ガス浄化用触媒

(57) Abstract: A catalyst for exhaust gas purification which can retain the catalytic activity of rhodium on a high level over long and can realize excellent exhaust gas purification performance. The catalyst is prepared so as to contain a composite oxide of the perovskite structure represented by the general formula (1): $ABRhO_3$ (1) wherein A represents at least one element selected among rare earth elements certainly including one or more rare earth elements having a valance of 3 as the only valence and optionally including cerium and/or praseodymium; and B represents at least one element selected among aluminum and the transition elements excluding cobalt, rhodium, and the rare earth elements.

(57) 要約:

Rh の触媒活性を、長期にわたって高いレベルで維持することができ、優れた排ガス浄化性能を実現することのできる、排ガス浄化用触媒を提供するために、排ガス浄化用触媒を、一般式 (1)



(式中、A は、3 価以外に価数変動しない希土類元素を必ず含み、かつ、Ce および/または Pr を任意的に含む希土類元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素を示し、B は、Co、Rh、希土類元素以外の遷移元素および Al から選ばれる少なくとも 1 種の元素を示す。) で表されるペロブスカイト型構造の複合酸化物を含むように調製する。



DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

排ガス浄化用触媒

5 技術分野

本発明は、自動車用エンジンなどの排ガス中に含まれる一酸化炭素（CO）、炭化水素（HC）および窒素酸化物（NO_x）を効率よく浄化する排ガス浄化用触媒に関する。

10 背景技術

現在まで、排ガス中に含まれる一酸化炭素（CO）、炭化水素（HC）および窒素酸化物（NO_x）を同時に浄化できる三元触媒として、Pt（白金）、Rh（ロジウム）、Pd（パラジウム）などの貴金属が、触媒活性成分として広く用いられている。

15 これら貴金属のうち、Rhは、NO_xの還元に優れており、例えば、一般式 ABO_3 で表されるペロブスカイト型構造の複合酸化物に、Rhを含浸担持させて、耐熱性の向上を図ることが知られている。また、Rhを複合酸化物の組成として含ませれば、Rhを含浸担持させるよりも、より一層の耐熱性の向上および排ガス浄化性能の向上を図れることが知られている。

20 そのような、Rhを組成として含むペロブスカイト型構造の複合酸化物として、例えば、 $La_{0.8}Ba_{0.2}Ni_{0.48}Co_{0.50}Rh_{0.02}O_3$ （特開平8-217461号公報）、 $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.95}Rh_{0.05}O_3$ （特開平5-76762号公報）などが提案されている。

しかし、上記の複合酸化物において、一般式 ABO_3 で表されるペロブスカイト型構造のAサイトに、Sr（ストロンチウム）またはBa（バリウム）などの2価の元素が配置され、また、Bサイトに、Co（コバルト）が配置されていると、酸化還元雰囲気下において、Rhがペロブスカイト型構造

中に安定に存在しにくくなり、長期使用により粒成長して、触媒活性の大幅な低下を生じる場合がある。

発明の開示

- 5 本発明の目的は、R h の触媒活性を、長期にわたって高いレベルで維持することができ、優れた排ガス浄化性能を実現することのできる、排ガス浄化用触媒を提供することにある。

本発明の排ガス浄化用触媒は、一般式 (1)



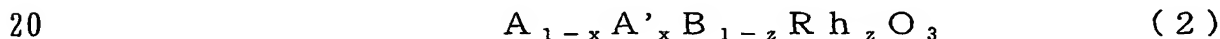
- 10 (式中、A は、3 価以外に価数変動しない希土類元素を必ず含み、かつ、C e および / または P r を任意的に含む希土類元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素を示し、B は、C o 、R h 、希土類元素以外の遷移元素および A l から選ばれる少なくとも 1 種の元素を示す。)

で表されるペロブスカイト型構造の複合酸化物を含むことを特徴としている

15 。

また、本発明は、一般式 (1) において、A が、3 価以外に価数変動しない希土類元素のみから選ばれる少なくとも 1 種の元素を示すことが好ましい。

さらに、本発明の排ガス浄化用触媒は、一般式 (2)



(式中、A は、L a 、N d 、Y から選ばれる少なくとも 1 種の元素を示し、A' は、C e および / または P r を示し、B は、F e 、M n 、A l から選ばれる少なくとも 1 種の元素を示し、x は、 $0 \leq x < 0.5$ の数値範囲の原子割合を示し、z は、 $0 < z \leq 0.8$ の数値範囲の原子割合を示す。)

- 25 で表されるペロブスカイト型構造の複合酸化物を含むことを特徴としている。

また、本発明は、一般式 (2) において、B が、F e または A l の少なく

ともいずれかを必ず含み、かつ、Mnを任意的に含んでおり、xが0であることが好ましい。

また、本発明の排ガス浄化用触媒は、さらに、Ptが担持されていることが好ましい。

5

発明を実施するための最良の形態

本発明の排ガス浄化用触媒は、一般式(1)



(式中、Aは、3価以外に価数変動しない希土類元素を必ず含み、かつ、Ceおよび／またはPrを任意的に含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Bは、Co、Rh、希土類元素以外の遷移元素およびAlから選ばれる少なくとも1種の元素を示す。)

で表されるペロブスカイト型構造の複合酸化物を含んでいる。

すなわち、この複合酸化物は、ペロブスカイト型構造であって、Aサイトには、希土類元素が配置されるが、3価以外に価数変動しない希土類元素が必ず配置されており、かつ、それ以外には、Ceおよび／またはPrが任意的に配置されている。また、Bサイトには、Co、Rh、希土類元素以外の遷移元素および／またはAlが配置されている。

Aサイトに配置される3価以外に価数変動しない希土類元素は、常時、3価をとる希土類元素であって、例えば、Sc(スカンジウム)、Y(イットリウム)、La(ランタン)、Nd(ネオジム)、Pm(プロメチウム)、Gd(ガドリニウム)、Dy(ジスプロシウム)、Ho(ホルミウム)、Er(エルビウム)、Lu(ルテチウム)などが挙げられる。

すなわち、これらは、Ce(セリウム)、Pr(プラセオジム)、Tb(テルビウム)などの3価または4価に価数変動する希土類元素や、Sm(サマリウム)、Eu(ユーロピウム)、Tm(ツリウム)、Yb(イッテルビウム)などの2価または3価に価数変動する希土類元素を除く、希土類元素

として例示される。

また、Aサイトには、Ceおよび／またはPrが、3価以外に価数変動しない希土類元素とともに任意的に配置される。Ceおよび／またはPrは、上記したように、3価または4価に価数変動する希土類元素であるが、これらとともに安定して配置できるイオン半径を有しており、3価以外に価数変動しない希土類元素とともに配置することによって、ペロブスカイト型構造の安定化を図ることができる。

すなわち、本発明の複合酸化物では、Aサイトには、例えば、Sc、Y、La、Nd、Pm、Gd、Dy、Ho、Er、Luなどの3価以外に価数変動しない希土類元素が必ず配置されており、また、任意的に、Ce、Prが配置されている。

このように、本発明の複合酸化物では、Aサイトにおいて、3価以外に価数変動しない希土類元素を配置させ、Ceおよび／またはPrを任意的に配置させることによって、酸化還元雰囲気下において、Rhのペロブスカイト型構造中における安定化を図ることができる。

より具体的には、本発明の複合酸化物は、Aサイトには、3価以外に価数変動しない希土類元素のみが配置されている場合と、3価以外に価数変動しない希土類元素、および、Ceおよび／またはPrが配置されている場合とが含まれる。これらのうち、3価以外に価数変動しない希土類元素のみが配置されている場合が好ましい。3価以外に価数変動しない希土類元素のみを配置することによって、Rhのペロブスカイト型構造中におけるさらなる安定化を図ることができる。

また、上記した3価以外に価数変動しない希土類元素は、単独で用いてもよく、また、2種以上併用してもよい。

Bサイトにおいて、Rhとともに配置される、Co、Rh、希土類元素以外の遷移元素としては、周期律表（IUPAC、1990年）において、原子番号22（Ti）～原子番号30（Zn）、原子番号40（Zr）～原子

番号 48 (Cd)、および、原子番号 72 (Hf)～原子番号 80 (Hg) の各元素 (Rh および Co を除く) が挙げられ、特に限定されないが、具体的には、Cr (クロム)、Mn (マンガン)、Fe (鉄)、Ni (ニッケル)、Cu (銅) などが挙げられる。

- 5 これらの遷移元素は、単独で用いてもよく、また、2 種以上併用してもよい。

そのため、B サイトには、例えば、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu などの Co、Rh、希土類元素以外の遷移元素、および／または、Al (アルミニウム) が配置される。

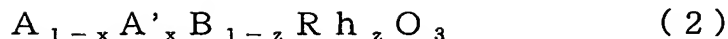
- 10 本発明の複合酸化物において、A サイトに配置される 3 価以外に価数変動しない希土類元素として、好ましくは、La、Nd、Y が挙げられる。La、Nd、Y を用いることで、ペロブスカイト型構造の安定化の向上を図ることができる。

- 15 また、B サイトに Rh とともに配置される、Co、Rh、希土類元素以外の遷移元素および Al として、好ましくは、Fe、Mn、Al が挙げられる。Fe、Mn、Al を用いることで、還元雰囲気下におけるペロブスカイト型構造の安定化の向上を図ることができる。また、Fe を用いることで、環境負荷の低減化や安全性の向上を図ることができる。

- 20 また、本発明の複合酸化物において、A サイトに Ce および／または Pr が配置される場合には、その原子割合が、0.5 未満、さらには、0.2 未満であることが好ましい。0.5 以上であると、結晶構造が不安定となり、均一なペロブスカイト型構造を保つことができなくなる場合がある。

- 25 また、B サイトに配置される Rh の原子割合が、0.8 以下、さらには、0.5 以下であることが好ましい。0.8 を超えると、コストの低減化を図ることができない場合がある。

そのため、本発明の排ガス浄化用触媒において、複合酸化物は、一般式 (2)



(式中、Aは、La、Nd、Yから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、A'は、Ceおよび／またはPrを示し、Bは、Fe、Mn、Alから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、xは、 $0 \leq x < 0.5$ の数値範囲の原子割合を示し、zは、 $0 < z \leq 0.8$ の数値範囲の原子割合を示す。)

で表されるペロブスカイト型構造の複合酸化物からなることが好ましい。

すなわち、一般式(2)において、Aサイトには、Aで示されるLa、Nd、Yが、それぞれ単独で、または、互いに任意の原子割合で配置されている。また、Aサイトには、A'で示されるCe、Prが任意的に0.5未満の原子割合において、それぞれ単独で、または、互いに任意の原子割合で配置される場合があり、その場合には、Aで示されるLa、Nd、Yが、Ce、Prの原子割合の残量となる原子割合で、それぞれ単独で、または、互いに任意の原子割合で配置される。また、Bサイトには、Rhが0.8未満の原子割合で配置され、かつ、Bで示されるFe、Mn、Alが、それぞれ単独で、または、互いに任意の原子割合で、それらの全量がRhの原子割合の残量となるような原子割合で配置されている。

なお、Bサイトにおいて、Bで示されるFe、Mn、Alのうち、FeまたはAlの少なくともいずれかは、必ず配置されていることが好ましく、その場合には、Mnが任意的に併用して配置されていることが好ましい。Feおよび／またはAlを必ず配置して、Mnを任意的に併用して配置することにより、高温還元雰囲気下でのペロブスカイト型構造の安定性の向上を図ることができる。

なお、一般式(2)において、A'で示されるCeおよびPrが配置されていない場合($x=0$)には、上記したように、ペロブスカイト型構造の安定化の向上を図ることができる。

そして、このような本発明のペロブスカイト型構造の複合酸化物は、特に制限されることなく、複合酸化物を調製するための適宜の方法、例えば、共

沈法、クエン酸錯体法、アルコキシド法などによって、調製することができる。

共沈法では、例えば、上記した各元素の塩を上記した化学量論比で含む混合含塩水溶液を調製し、この混合含塩水溶液に中和剤を加えて共沈させた後、得られた共沈物を乾燥後、熱処理する。

各元素の塩としては、例えば、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、りん酸塩などの無機塩、例えば、酢酸塩、しゅう酸塩などの有機酸塩などが挙げられる。好ましくは、硝酸塩や酢酸塩が挙げられる。また、混合含塩水溶液は、例えば、各元素の塩を、上記した化学量論比となるような割合で水に加えて、攪拌混合することにより調製することができる。

その後、この混合含塩水溶液に、中和剤を加えて共沈させる。中和剤としては、特に制限されないが、例えば、アンモニア、例えば、トリエチルアミン、ピリジンなどのアミン類などの有機塩基、例えば、カセイソーダ、カセイカリ、炭酸カリ、炭酸アンモンなどの無機塩基が用いられる。また、中和剤は、その中和剤を加えた後の混合含塩水溶液のpHが6～10程度となるように滴下する。このように滴下すれば、各元素の塩を効率よく共沈させることができる。

そして、得られた共沈物を、必要により水洗し、例えば、真空乾燥や通風乾燥などにより乾燥させた後、例えば、約500～1000℃、好ましくは、約600～950℃で熱処理することにより、複合酸化物を調製することができる。

また、クエン酸錯体法では、例えば、クエン酸と上記した各元素の塩とを、上記した各元素の塩が上記した化学量論比となるように含まれるクエン酸混合含塩水溶液を調製し、このクエン酸混合含塩水溶液を乾固させて、上記した各元素のクエン酸錯体を形成させた後、得られたクエン酸錯体を仮焼成後、熱処理する。

各元素の塩としては、上記と同様の塩が挙げられ、また、クエン酸混合含

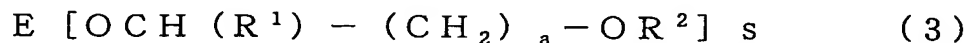
塩水溶液は、例えば、上記と同様に混合含塩水溶液を調製して、その混合含塩水溶液に、クエン酸の水溶液を配合することにより、調製することができる。なお、クエン酸の配合量は、得られる複合酸化物 1 モルに対して、例えば、2 ～ 3 モル程度であることが好ましい。

- 5 その後、このクエン酸混合含塩水溶液を乾固させて、上記した各元素のクエン酸錯体を形成させる。乾固は、形成されるクエン酸錯体が分解しない温度、例えば、室温～150℃程度で、速やかに水分を除去する。これによって、上記した各元素のクエン酸錯体を形成させることができる。

- 10 そして、形成されたクエン酸錯体を仮焼成後、熱処理する。仮焼成は、例えば、真空または不活性雰囲気下において250℃以上で加熱すればよい。その後、例えば、約500～1000℃、好ましくは、約600～950℃で熱処理することにより、複合酸化物を調製することができる。

- 15 また、アルコキシド法では、例えば、貴金属（Rh など）を除く上記した各元素のアルコキシドを、上記した化学量論比で含む混合アルコキシド溶液を調製し、この混合アルコキシド溶液に、貴金属（Rh など）の塩を含む水溶液を加えて加水分解により沈殿させた後、得られた沈殿物を乾燥後、熱処理する。

- 20 各元素のアルコキシドとしては、例えば、各元素と、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシなどのアルコキシとから形成されるアルコラートや、下記一般式（3）で示される各元素のアルコキシアルコラートなどが挙げられる。



- 25 （式中、E は、各元素を示し、R¹ は、水素原子または炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を示し、R² は、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を示し、a は、1 ～ 3 の整数、s は、2 ～ 3 の整数を示す。）

アルコキシアルコラートは、より具体的には、例えば、メトキシエチレート、メトキシプロピレート、メトキシブチレート、エトキシエチレート、エ

トキシプロピレート、プロポキシエチレート、プトキシエチレートなどが挙げられる。

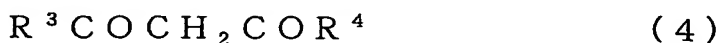
そして、混合アルコキシド溶液は、例えば、各元素のアルコキシドを、上記した化学量論比となるように有機溶媒に加えて、攪拌混合することにより調製することができる。有機溶媒としては、各元素のアルコキシドを溶解できれば、特に制限されないが、例えば、芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類などが用いられる。好ましくは、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類が用いられる。

その後、この混合アルコキシド溶液に、上記した化学量論比で貴金属（Rhなど）の塩を含む水溶液を加えて加水分解により沈殿させる。貴金属（Rhなど）の塩を含む水溶液としては、例えば、硝酸塩水溶液、塩化物水溶液、ヘキサアンミン塩化物水溶液、ジニトロジアンミン硝酸水溶液、ヘキサクロロ酸水和物、シアン化カリウム塩などが用いられる。

そして、得られた沈殿物を、例えば、真空乾燥や通風乾燥などにより乾燥させた後、例えば、約500～1000℃、好ましくは、約500～850℃で熱処理することにより、複合酸化物を得ることができる。

また、このようなアルコキシド法においては、例えば、上記した混合アルコキシド溶液に、貴金属（Rhなど）の有機金属塩を含む溶液を混合して、均一混合溶液を調製し、これに水を加えて加水分解により沈殿させた後、得られた沈殿物を乾燥後、熱処理することにより、調製することもできる。

貴金属（Rhなど）の有機金属塩としては、例えば、酢酸塩、プロピオン酸塩などから形成される貴金属（Rhなど）のカルボン酸塩、例えば、下記一般式（4）に示されるジケトン化合物から形成される貴金属（Rhなど）のジケトン錯体などの、貴金属（Rhなど）の金属キレート錯体が挙げられる。



（式中、 R^3 は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のフルオロアル

キル基またはアリール基、 R^4 は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のフルオロアルキル基、アリール基または炭素数1～4のアルキルオキシ基を示す。)

上記一般式(4)中、 R^3 および R^4 の炭素数1～4のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、s-ブチル、t-ブチルなどが挙げられる。また、 R^3 および R^4 の炭素数1～4のフルオロアルキル基としては、例えば、トリフルオルメチルなどが挙げられる。また、 R^3 および R^4 のアリール基としては、例えば、フェニルが挙げられる。また、 R^4 の炭素数1～4のアルキルオキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、s-ブトキシ、t-ブトキシなどが挙げられる。

ジケトン化合物は、より具体的には、例えば、2,4-ペンタンジオン、2,4-ヘキサンジオン、2,2-ジメチル-3,5-ヘキサンジオン、1-フェニル-1,3-ブタンジオン、1-トリフルオロメチル-1,3-ブタンジオン、ヘキサフルオロアセチルアセトン、1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオン、ジピバロイルメタン、メチルアセトアセテート、エチルアセトアセテート、t-ブチルアセトアセテートなどが挙げられる。

また、貴金属(Rhなど)の有機金属塩を含む溶液は、例えば、貴金属(Rhなど)の有機金属塩を、上記した化学量論比となるように有機溶媒に加えて、攪拌混合することにより調製することができる。有機溶媒としては、上記した有機溶媒が用いられる。

そして、このようにして調製された貴金属(Rhなど)の有機金属塩を含む溶液を、上記した混合アルコキシド溶液に混合して、均一混合溶液を調製した後、この均一混合溶液に水を加えて加水分解により沈殿させる。

そして、得られた沈殿物を、例えば、真空乾燥や通風乾燥などにより乾燥させた後、例えば、約500～1000℃、好ましくは、約500～850℃で熱処理することにより、複合酸化物を得ることができる。

そして、このようにして得られる本発明の複合酸化物は、さらに、Ptを担持させてもよい。Ptを担持させることにより、還元雰囲気下において、ペロブスカイト型構造からのRhの析出を促進させることができ、レスポンス性を向上させることができる。

- 5 複合酸化物にPtを担持させるには、特に制限されず、公知の方法を用いることができる。例えば、Ptを含む塩の溶液をそれぞれ調製し、この含塩溶液を複合酸化物に含浸させた後、焼成すればよい。

この場合、含塩溶液としては、上記した例示の塩の溶液を用いてもよく、また実用的には、硝酸塩水溶液、ジニトロジアンミン硝酸溶液、塩化物水溶液などが用いられる。より具体的には、白金塩溶液として、例えば、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液、塩化白金酸溶液、4価白金アンミン溶液などが好ましく用いられる。複合酸化物にPtを含浸させた後は、例えば、約50～200℃で約1～48時間乾燥し、さらに、約350～1000℃で約1～12時間焼成する。

- 15 そして、このようにして得られる本発明の複合酸化物は、そのまま、排ガス浄化用触媒として用いることもできるが、通常、触媒担体上に担持させるなど、公知の方法により、排ガス浄化用触媒として調製される。

触媒担体としては、特に限定されず、例えば、コージェライトなどからなるハニカム状のモノリス担体など、公知の触媒担体が用いられる。

- 20 触媒担体上に担持させるには、例えば、まず、得られた複合酸化物に、水を加えてスラリーとした後、触媒担体上にコーティングし、乾燥させ、その後、約300～800℃、好ましくは、約300～600℃で熱処理すればよい。

そして、このようにして得られる本発明の複合酸化物を含む排ガス浄化用触媒は、Rhをペロブスカイト型構造中において安定に存在させることができ、酸化雰囲気下での固溶および還元雰囲気下での析出を繰り返す自己再生機能によって、長期使用においても、Rhが複合酸化物中において微細かつ

高分散に保持され、高い触媒活性を維持することができる。また、Rhのペロブスカイト型構造に対する酸化還元雰囲気での固溶析出による自己再生機能によって、Rhの使用量を大幅に低減しても、触媒活性を実現することができる。

- 5 その結果、本発明の複合酸化物を含む排ガス浄化用触媒は、Rhの触媒活性を、長期にわたって高いレベルで維持することができ、優れた排ガス浄化性能を実現することができる。そのため、自動車用の排ガス浄化用触媒として好適に用いることができる。

実施例

- 10 以下に、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これら実施例および比較例に何ら限定されるものではない。

実施例 1

- ランタンメトキシプロピレート $[La(OCHMeCH_2OMe)_3]$ 40
6 g (0.100 モル)、および、鉄メトキシプロピレート $[Fe(OC$
15 $HMeCH_2OMe)_3]$ 30.7 g (0.095 モル) を、500 mL 容量
の丸底フラスコに加え、トルエン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、ロジウムアセチルアセト
ナート $[Rh(CH_3COCHCOCH_3)_3]$ 2.00 g (0.005 モル)
20 をトルエン 200 mL に溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混
合アルコキシド溶液に加えて、LaFeRh を含む均一混合溶液を調製した
。

次いで、この丸底フラスコ中に、脱イオン水 200 mL を約 15 分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

- その後、室温下で 2 時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去
25 して、LaFeRh 複合酸化物の前駆体を得た。次いで、この前駆体を、シャーレに移し、60℃にて 24 時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて 6
50℃で 1 時間熱処理することによって、黒褐色の粉体を得た。

この粉体は、粉末X線回折の結果から、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は $26\text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中におけるRh含有量は、2.10質量%であった。

5 実施例 2

ランタンメトキシプロピレート $[\text{La}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_3]$ 28.4 g (0.070 モル)、プラセオメトキシプロピレート $[\text{Pr}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_3]$ 12.2 g (0.030 モル)、鉄メトキシプロピレート $[\text{Fe}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_3]$ 30.7 g (0.095 モル)を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン200 mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、ロジウムアセチルアセトナート $[\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3]$ 2.00 g (0.005 モル)をトルエン200 mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、 LaPrFeRh を含む均一混合溶液を調製した。

以下、実施例1と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。

この粉体は、粉末X線回折の結果から、 $\text{La}_{0.70}\text{Pr}_{0.30}\text{Fe}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は $30\text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中におけるRh含有量は、2.09質量%であった。

比較例 1

市販の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (比表面積 $180\text{ m}^2/\text{g}$) 150 gに、硝酸ロジウム水溶液 (Rh分4.478質量%) 71.9 g (Rh換算で3.22 g)を用いて、Rhを含浸した後、60℃にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて500℃で1時間熱処理した。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ のRh担持量は、2.10質量%であった。

試験例 1

1) 触媒担体に対するコーティング

実施例 1、実施例 2 および比較例 1 で得られた粉体 100 g を、脱イオン水 100 mL と混合し、さらに、ジルコニアゾル（日産化学社製 NZS-30B：固形分 30 質量%）17.5 g を加えてスラリーをそれぞれ調製した。各スラリーを、コージェライト質ハニカム（直径 80 mm、長さ 95 mm、格子密度 400 セル/（0.025 m）²）からなる触媒担体にそれぞれコーティングした。

コーティング後、余剰のスラリーをエアブローにて吹き払い、粉体のコーティング量が 157.5 g/触媒担体 1 L（75.2 g/個）となるように調整した。その後、120℃にて 12 時間通風乾燥後、大気中、600℃で 3 時間焼成することによって、実施例 1、実施例 2 および比較例 1 の粉体を含有するモノリス状触媒をそれぞれ得た。なお、各モノリス状触媒の Rh 含有量は、実施例 1 のものでは 3.14 g/触媒担体 1 L（1.50 g/個）、実施例 2 のものでは 3.13 g/触媒担体 1 L（1.50 g/個）、比較例 1 のものでは 3.14 g/触媒担体 1 L（1.50 g/個）であった。

2) 耐久試験

V 型 8 気筒排気量 4 L のエンジンの両バンク各々に、上記で得られた各モノリス状触媒を、それぞれ装着し、触媒床内温度が 930℃となる 900 秒で 1 サイクルの耐久パターンを、200 時間繰り返した。

耐久パターンは、0～870 秒（870 秒間）は、理論空燃比（ $\lambda = 1$ ）である $A/F = 14.6$ （ $A/F = \text{air to fuel ratio} = \text{空燃比}$ ）を中心として、 $\Delta\lambda = \pm 4\%$ （ $\Delta A/F = \pm 0.6 A/F$ ）の振幅を、周波数 0.6 Hz で与え、870～900 秒（30 秒間）は、各触媒の上流側から 2 次元空気を導入して、 $\lambda = 1.25$ となる条件にて強制酸化した。

3) 活性評価

直列 4 気筒排気量 1.5 L のエンジンを用い、理論空燃比（ $\lambda = 1$ ）を中心として、 $\Delta\lambda = \pm 3.4\%$ （ $\Delta A/F = \pm 0.5 A/F$ ）の振幅を、周波

数 1 H z で与え、耐久前後の各モノリス状触媒の C O、H C、N O_x の浄化率を測定した。その結果を表 1 に示す。なお、測定は、モノリス状触媒の上流側（入口ガス）の温度を 4 6 0 °C に保ち、流速は、空間速度（S V）1 6 0 0 0 0 / 毎時とした。なお、表 1 には、各モノリス状触媒 1 L 当たりの R h 含有量（g）を併せて示す。

表 1

触媒	組成	Rh 含有量 (g/L 触媒)	耐久前浄化率 (%)			耐久後浄化率 (%)		
			CO	HC	NO _x	CO	HC	NO _x
実施例 1	$\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$	3.14	97.1	98.3	99.2	93.9	94.7	94.4
実施例 2	$\text{La}_{0.70}\text{Pr}_{0.30}\text{Fe}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$	3.13	96.5	98.0	98.6	88.0	86.2	87.0
比較例 1	Rh 担持 / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	3.14	97.8	99.1	99.5	85.2	83.6	84.3

表 1 から、比較例 1 の粉体を含有するモノリス状触媒は、耐久により浄化率が低下したのに対し、実施例 1 および実施例 2 の粉体を含有するモノリス状触媒は、耐久後も高い活性を維持していることがわかる。

4) 微細構造の解析

T E M（透過型電子顕微鏡）と X A F S（X 線吸収微細構造）を用いて、実施例 1 および比較例 1 の各粉体の微細構造を解析した。

15 T E M による解析：

実施例 1 および比較例 1 の粉体を、各モノリス状触媒から掻き落とし、それらを T E M により観察した。その結果、実施例 1 の粉体では、R h がナノメートルレベルで微細な粒子として分散していることが確認された。また、比較例 1 の粉体は、それよりも大きな数十 n m レベルの粒子として確認された

20 。

X A F S による解析：

各粉体を、酸化処理（大気中、 800°C で1時間熱処理）後、還元処理（ $10\% \text{H}_2$ を含有する N_2 ガス中、 800°C で1時間熱処理）し、さらに、再酸化処理（大気中、 800°C で1時間熱処理）した。そして、各処理後において、実施例1および比較例1の粉体のXAFS測定を実施した。測定は、処理後の各粉体を、BNにて希釈した後、プレス成形にて円盤状のサンプルを調製し、透過法にて、Rh-K吸収端近傍を測定した。

XANES（X線吸収端近傍微細構造）の結果より、実施例1および比較例1の各粉体ともに、Rhの価数は、酸化処理後が+3価、還元処理後が0価（金属状態）、再酸化処理後が+3価であることが確認された。

また、EXAFS（広域X線吸収微細構造）では、フーリエ変換後のパラメーター・フィッティングの結果から、実施例1では、Rhは、酸化処理後には、ペロブスカイト結晶構造のBサイトに配置されており、還元処理後には、ペロブスカイト結晶構造のBサイトの外に析出して、一旦、金属粒子となるものの、再酸化処理後には、再びペロブスカイト結晶構造のBサイトに配置されることが確認された。一方、比較例1では、Rhは、酸化処理後には、 Rh_2O_3 となり、還元処理後には、金属粒子となり、再酸化処理後には、再び Rh_2O_3 となることが確認された。

以上の結果より、実施例1の粉体（ $\text{LaFe}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ からなる複合酸化物）においては、Rhは、自動車用の排ガス浄化用触媒が使用される酸化還元変動雰囲気下において、ペロブスカイト結晶構造に対して固溶析出を繰り返すことにより、高分散状態を保ち、これによって、高い触媒活性を維持できるものと推定された。

実施例3

ランタンメトキシプロピレート $[\text{La}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_3]$ 32

5 g（0.080モル）、ネオジウムメトキシプロピレート $[\text{Nd}(\text{OCH}$

$\text{MeCH}_2\text{OMe})_3]$ 6.2 g (0.015 モル)、セリウムメトキシプロ
 ピレート $[\text{Ce}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_3]$ 2.0 g (0.005 モル)
 、鉄メトキシプロピレート $[\text{Fe}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_3]$ 19.4 g
 (0.060 モル)、マンガンメトキシプロピレート $[\text{Mn}(\text{OCHMeC}$
 5 $\text{H}_2\text{OMe})_2]$ 11.3 g (0.035 モル) を、500 mL 容量の丸底フ
 ラスコに加え、トルエン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混
 合アルコキシド溶液を調製した。

次いで、この丸底フラスコ中に、硝酸ロジウム水溶液 (Rh 分 4.478
 質量%) 11.5 g (Rh 換算で 0.51 g、0.005 モルに相当) を脱
 10 イオン水 150 mL にて希釈した水溶液を約 15 分かけて滴下した。そうす
 ると、加水分解により黒褐色の粘稠沈殿が生成した。

以下、実施例 1 と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。ただし、熱処
 理は、850℃で2時間とした。

この粉体は、粉末 X 線回折の結果から、 $\text{La}_{0.80}\text{Nd}_{0.15}\text{Ce}_{0.05}\text{F}$
 15 $\text{e}_{0.60}\text{Mn}_{0.35}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物から
 なる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は $7.8 \text{ m}^2/\text{g}$
 であり、複合酸化物中における Rh 含有量は、2.09 質量%であった。

実施例 4

ランタン n-ブトキシド $[\text{La}(\text{O}^n\text{-C}_4\text{H}_9)_3]$ 32.2 g (0.09
 20 0 モル)、イットリウム n-ブトキシド $[\text{Y}(\text{O}^n\text{-C}_4\text{H}_9)_3]$ 3.1 g (
 0.010 モル)、鉄 n-ブトキシド $[\text{Fe}(\text{O}^n\text{-C}_4\text{H}_9)_3]$ 19.3 g
 (0.070 モル)、アルミニウム n-ブトキシド $[\text{Al}(\text{O}^n\text{-C}_4\text{H}_9)_3]$
] 4.9 g (0.020 モル) を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、
 トルエン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド
 25 溶液を調製した。そして、ロジウムアセチルアセトナート $[\text{Rh}(\text{CH}_3\text{C}$
 $\text{OCHCOCH}_3)_3]$ 4.00 g (0.010 モル) をトルエン 200 mL
 に溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に

加えて、 LaYFeAlRh を含む均一混合溶液を調製した。

以下、実施例1と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。ただし、熱処理は、 800°C で2時間とした。

この粉体は、粉末X線回折の結果から、 $\text{La}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{Fe}_{0.70}\text{Al}_{0.20}\text{Rh}_{0.10}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は $21\text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中におけるRh含有量は、4.35質量%であった。

実施例5

ランタンi-プロポキシド $[\text{La}(\text{O}^i\text{-C}_3\text{H}_7)_3]$ 31.6 g (0.100モル)、アルミニウムi-プロポキシド $[\text{Al}(\text{O}^i\text{-C}_3\text{H}_7)_3]$ 19.4 g (0.095モル)を、500 mL容量の丸底フラスコに加え、ベンゼン200 mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、ロジウムアセチルアセトナート $[\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COCCH}_2\text{CH}_3)_3]$ 2.00 g (0.005モル)をベンゼン200 mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、 LaAlRh を含む均一混合溶液を調製した。

以下、実施例1と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。ただし、熱処理は、 800°C で2時間とした。

この粉体は、粉末X線回折の結果から、 $\text{La}_{1.00}\text{Al}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は $24\text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中におけるRh含有量は、2.36質量%であった。

その後、この粉末に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液(Pt分8.50質量%) 25.9 g (Pt換算で0.22 g)を全量含浸した後、 60°C にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて 500°C で1時間熱処理することによって、Pt担持/ $\text{La}_{1.00}\text{Al}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ 粉末を得た。

実施例 6

ランタンメトキシプロピレート $[\text{La}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_3]$ 32.5 g (0.080 モル)、セリウムメトキシプロピレート $[\text{Ce}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_3]$ 8.2 g (0.020 モル)、鉄メトキシプロピレート $[\text{Fe}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_3]$ 21.0 g (0.065 モル) を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、ロジウムアセチルアセトナート $[\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3]$ 14.0 g (0.035 モル) をトルエン 200 mL に溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、 LaCeFeRh を含む均一混合溶液を調製した。

以下、実施例 1 と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。ただし、熱処理は、700℃で3時間とした。

この粉体は、粉末X線回折の結果から、 $\text{La}_{0.80}\text{Ce}_{0.20}\text{Fe}_{0.65}\text{Rh}_{0.35}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は $22\text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中におけるRh含有量は、13.9質量%であった。

実施例 7

硝酸ランタン ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 43.3 g (0.100 モル) をイオン交換水 100 mL に溶解した水溶液と、硝酸鉄 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 36.4 g (0.090 モル) をイオン交換水 30 mL に溶解した水溶液と、硝酸ロジウム水溶液 (Rh 分 4.478 質量%) 23 g (Rh 換算で 1.03 g、0.010 モル相当) をイオン交換水 10 mL に溶解した水溶液と、クエン酸 38.4 g (0.200 モル) をイオン交換水 240 mL に溶解した水溶液とを混合し、 LaFeRh を含むクエン酸混合含塩水溶液を調製した。

次いで、クエン酸混合含塩水溶液をロータリーエバポレータで真空引きし

ながら、80℃の油浴中にて7時間かけて蒸発乾固させることにより、クエン酸錯体を得た。

得られたクエン酸錯体を、400℃まで3時間かけて昇温し、その後、降温した。そして、700℃で3時間焼成することにより、粉体を得た。

- 5 この粉体は、粉末X線回折の結果から、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.90}\text{Rh}_{0.10}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は $24.1\text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中におけるRh含有量は、4.16質量%であった。

実施例 8

- 10 硝酸ランタン ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 43.3 g (0.100 モル)、硝酸鉄 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 24.2 g (0.060 モル)、硝酸マンガン ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 8.6 g (0.030 モル)、硝酸ロジウム水溶液 (Rh分4.478質量%) 23 g (Rh換算で1.03 g、0.010 モル相当) をイオン交換水400 mLに溶解して、均一に
15 混合することにより、 LaFeMnRh を含む混合含塩水溶液を調製した。

この溶液に、中和剤として炭酸アンモニウム水溶液を、pHが10になるまで滴下して共沈させ、1時間攪拌して熟成させた後、ろ過水洗した。

得られた共沈物を、120℃で12時間乾燥後、700℃で3時間焼成することにより、粉体を得た。

- 20 この粉体は、粉末X線回折の結果から、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.60}\text{Mn}_{0.30}\text{Rh}_{0.10}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は $22.0\text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中におけるRh含有量は、4.16質量%であった。

比較例 2

- 25 市販の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (比表面積 $180\text{ m}^2/\text{g}$) 150 gに、硝酸ロジウム水溶液 (Rh分4.478質量%) 176 g (Rh換算で7.88 g) を用いて、Rhを含浸した後、60℃にて24時間通風乾燥後、大気中、電気

炉を用いて 500℃で1時間熱処理した。 γ - Al_2O_3 のRh担持量は、5.0質量%であった。

比較例 3

硝酸ランタン ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 34.6 g (0.080 モル)
5) をイオン交換水 100 mL に溶解した水溶液と、硝酸サマリウム ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 8.9 g (0.020 モル) をイオン交換水 30 mL に溶解した水溶液と、硝酸鉄 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 24.2 g (0.060 モル) をイオン交換水 30 mL に溶解した水溶液と、硝酸コバルト ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 7.7 g (0.030 モル) をイオン交換水
10 30 mL に溶解した水溶液と、硝酸ロジウム水溶液 (Rh 分 4.478 質量%) 23 g (Rh 換算で 1.03 g、0.010 モル相当) をイオン交換水 10 mL に溶解した水溶液と、クエン酸 38.4 g (0.200 モル) をイオン交換水 240 mL に溶解した水溶液とを混合し、 LaSmFeCoRh を含むクエン酸混合含塩水溶液を調製した。

15 以下、実施例 7 と同様の操作により粉体を得た。

この粉体は、粉末 X 線回折の結果から、 $\text{La}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{Fe}_{0.60}\text{Co}_{0.30}\text{Rh}_{0.10}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は $23.5 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中における Rh 含有量は、4.11 質量%であった。

20 比較例 4

硝酸ランタン ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 43.3 g (0.100 モル)、硝酸鉄 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 24.2 g (0.060 モル)、硝酸コバルト ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 7.7 g (0.030 モル)、硝酸ロジウム水溶液 (Rh 分 4.478 質量%) 23 g (Rh 換算で 1.0
25 3 g、0.010 モル相当) をイオン交換水 400 mL に溶解して、均一に混合することにより、 LaFeCoRh を含む混合含塩水溶液を調製した。

以下、実施例 8 と同様の操作により粉体を得た。

この粉体は、粉末X線回折の結果から、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.60}\text{Co}_{0.30}\text{Rh}_{0.10}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は $21.8\text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中におけるRh含有量は、4.14質量%であった。

5 試験例 2

1) 触媒担体に対するコーティング

実施例 3～8 および比較例 2～4 で得られた各粉体 20 g と、 $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{0.95}$ の組成からなる複合酸化物の粉体 100 g とを、脱イオン水 120 mL と混合し、さらに、ジルコニアゾル（日産化学社製NZS-30B：固形分 30 質量%）21.1 g を加えてスラリーを調製した。このスラリーを、コージェライト質ハニカム（直径 80 mm、長さ 95 mm、格子密度 400 セル/ $(0.025\text{ m})^2$ ）からなる触媒担体にコーティングした。

コーティング後、余剰のスラリーをエアブローにて吹き払い、粉体のコーティング量が $126\text{ g}/\text{触媒担体 1 L}$ （ $60\text{ g}/\text{個}$ ）となるように調整した。その後、 120°C にて12時間通風乾燥後、大気中、 600°C で3時間焼成することによって、実施例 3～8 および比較例 2～4 の粉体を含有するモノリス状触媒をそれぞれ得た。

2) 耐久試験

V型 8 気筒排気量 4 L のエンジンの両バンク各々に、上記で得られた各モノリス状触媒を、それぞれ装着し、触媒床内の最高温度が 1050°C となる 30 秒で1サイクルの耐久パターンを、60 時間繰り返した。

耐久パターンは、0～5 秒（5 秒間）は、理論空燃比（ $\lambda = 1$ ）で運転し、5～28 秒（23 秒間）は、過剰の燃料を噴射（ $\lambda = 0.89$ ）し、2 秒遅れて、7～30 秒（23 秒間）は、触媒の上流側に高圧の2次空気を噴射し、7～28 秒（21 秒間）は、やや空気過剰（ $\lambda = 1.02$ ）として、触媒内部において過剰の燃料を燃焼させて、触媒床内の温度を 1050°C まで

上昇させ、28～30秒（2秒間）は、理論空燃比（ $\lambda = 1$ ）に戻し、かつ、2次空気を導入し続けて、空気が大過剰となる高温酸化雰囲気（ $\lambda = 1.25$ ）とした。

3) 活性評価

- 5 直列4気筒排気量1.5Lのエンジンを用い、理論空燃比（ $\lambda = 1$ ）を中心として、 $\Delta\lambda = \pm 3.4\%$ （ $\Delta A/F = \pm 0.5 A/F$ ）の振幅を、周波数1Hzで与え、耐久前後の各モノリス状触媒のCO、HC、NO_xの浄化率を測定した。その結果を表2に示す。なお、測定は、モノリス状触媒の上流側（入口ガス）の温度を460℃に保ち、流速は、空間速度（SV）70000/毎時とした。なお、表2には、各モノリス状触媒1L当たりのRh含有量（g）を併せて示す。

表 2

触媒	組成	Rh 含有量 (g/L 触媒)	耐久前浄化率 (%)			耐久後浄化率 (%)		
			CO	HC	NO _x	CO	HC	NO _x
実施例3	$\text{La}_{0.80}\text{Nd}_{0.15}\text{Ce}_{0.05}\text{Fe}_{0.60}\text{Mn}_{0.35}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$	0.42	93.1	94.8	98.7	72.7	76.3	78.7
実施例4	$\text{La}_{0.80}\text{Y}_{0.10}\text{Fe}_{0.70}\text{Al}_{0.20}\text{Rh}_{0.10}\text{O}_3$	0.87	95.5	97.6	99.0	86.8	86.1	92.5
実施例5	$\text{La}_{1.00}\text{Al}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$	0.47	97.3	98.0	99.0	88.2	87.1	88.5
実施例6	$\text{La}_{0.80}\text{Ce}_{0.20}\text{Fe}_{0.65}\text{Rh}_{0.35}\text{O}_3$	2.78	98.3	98.5	99.5	91.9	92.7	93.4
実施例7	$\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.90}\text{Rh}_{0.10}\text{O}_3$	0.83	94.5	95.0	98.0	87.0	85.6	92.0
実施例8	$\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.60}\text{Mn}_{0.30}\text{Rh}_{0.10}\text{O}_3$	0.83	90.3	92.2	95.2	82.6	80.5	79.0
比較例2	Rh 担持 / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1.00	99.5	99.1	99.5	63.9	63.3	69.2
比較例3	$\text{La}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{Fe}_{0.60}\text{Co}_{0.30}\text{Rh}_{0.10}\text{O}_3$	0.82	95.1	96.4	97.0	65.5	75.6	64.6
比較例4	$\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.60}\text{Co}_{0.30}\text{Rh}_{0.10}\text{O}_3$	0.83	90.6	94.8	95.4	62.1	70.0	60.2

- 15 表2から、比較例2～4の粉体を含有するモノリス状触媒は、耐久により

浄化率が大きく低下したのに対し、実施例 3 ～ 8 の粉体を含有するモノリス状触媒は、耐久後も高い活性を維持していることがわかる。

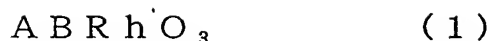
5 なお、上記の説明は、本発明の例示の実施形態および実施例として提供したが、これは単なる例示に過ぎず、限定的に解釈してはならない。当該技術分野の当業者によって明らかな本発明の変形例は、後記の特許請求の範囲に含まれるものである。

産業上の利用可能性

10 本発明の排ガス浄化用触媒は、R h の触媒活性を、長期にわたって高いレベルで維持することができ、優れた排ガス浄化性能を実現することができる。そのため、自動車用の排ガス浄化用触媒として好適に用いることができる。

請 求 の 範 囲

1. 一般式 (1)

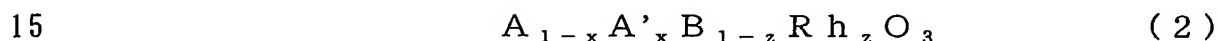


- 5 (式中、Aは、3価以外に価数変動しない希土類元素を必ず含み、かつ、Ceおよび／またはPrを任意的に含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Bは、Co、Rh、希土類元素以外の遷移元素およびAlから選ばれる少なくとも1種の元素を示す。)

10 で表されるペロブスカイト型構造の複合酸化物を含むことを特徴とする、排ガス浄化用触媒。

2. 一般式 (1) において、Aが、3価以外に価数変動しない希土類元素のみから選ばれる少なくとも1種の元素を示すことを特徴とする、請求の範囲第1項記載の排ガス浄化用触媒。

3. 一般式 (2)



(式中、Aは、La、Nd、Yから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、A'は、Ceおよび／またはPrを示し、Bは、Fe、Mn、Alから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、xは、 $0 \leq x < 0.5$ の数値範囲の原子割合を示し、zは、 $0 < z \leq 0.8$ の数値範囲の原子割合を示す。)

20 で表されるペロブスカイト型構造の複合酸化物を含むことを特徴とする、排ガス浄化用触媒。

4. 一般式 (2) において、Bが、FeまたはAlの少なくともいずれかを必ず含み、かつ、Mnを任意的に含んでおり、xが0であることを特徴とする、請求の範囲第3項記載の排ガス浄化用触媒。

25 5. さらに、Ptが担持されていることを特徴とする、請求の範囲第1項記載の排ガス浄化用触媒。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08436

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J23/89, 23/63, B01D53/94

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J21/00-38/74, 23/63, B01D53/94

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), JSTPlus (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 63-302950 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 09 December, 1988 (09.12.88), Claims; description, page 2, lower left column, line 13 to lower right column, line 4 (Family: none)	1-3, 5
X	JP 3-186346 A (Daihatsu Motor Co., Ltd.), 14 August, 1991 (14.08.91), Claims (Family: none)	1-3
X	JP 5-509033 A (Specialites et Techniques en Traitement de Surfaces-STTS), 16 December, 1993 (16.12.93), Claims & FR 2665089 A & US 5622680 A	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
26 September, 2003 (26.09.03)

Date of mailing of the international search report
14 October, 2003 (14.10.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08436

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Nolven GUILHAUME et al., Three-Way Catalytic Activity and Oxygen Storage Capacity of Perovskite $\text{LaMn}_{0.976}\text{Rh}_{0.024}\text{O}_{3+\sigma}$, Journal of Catalysis, Vol.165, No.2, 1997, pages 197 to 204	1-3
A	US 2001/53467 A1 (Hiroaki KANEKO et al.), 20 November, 2001 (20.11.01), Examples 4 to 8, 15 & JP 2001-224963 A Examples 4 to 8, 15 & DE 10107331 A	1-5
A	JP 11-57471 A (Toyota Motor Corp.), 02 March, 1999 (02.03.99), Claims (Family: none)	1-5
A	JP 51-91890 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 12 August, 1976 (12.08.76), Claims (Family: none)	1-5

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/08436

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J 23/89, 23/63, B01D 53/94

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J 21/00-38/74, B01D 53/94

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), JSTPlus (JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 63-302950 A(日産自動車株式会社)1988.12.09, 特許請求の範囲、明細書第2頁左下欄第13行-右下欄第4行 (ファミリーなし)	1-3, 5
X	JP 3-186346 A(ダイハツ工業株式会社)1991.08.14, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-3
X	JP 5-509033 A(スペシアリテ・エ・テクニク・ザン・トレイトマン・ド・ シュルフェース・エステーテーエス)1993.12.16, 特許請求の範囲 &FR 2665089 A&US 5622680 A	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.09.03

国際調査報告の発送日

14.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美 祝



4G

9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	Nolven GUILHAUME, et al., Three-Way Catalytic Activity and Oxygen Storage Capacity of Perovskite $\text{LaMn}_{0.976}\text{Rh}_{0.024}\text{O}_{3+\delta}$, Journal of Catalysis, Vol. 165, No. 2, 1997, p. 197-204	1-3
A	US 2001/53467 A1 (Hiroaki KANEKO, et al) 2001.11.20, 実施例4-8, 15 &JP 2001-224963 A, 実施例4-8, 15 &DE 10107331 A	1-5
A	JP 11-57471 A (トヨタ自動車株式会社) 1999.03.02, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 51-91890 A (日産自動車株式会社) 1976.08.12, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5